

생활폐기물 소각바닥재의 습식 및 건식 탄산화에 따른 물성 변화

엄남일, 유광석, 한기천, 이임창, 안지환, 조희찬*
한국지질자원연구원, 서울대학교*

The variation of matter property in the MSWI bottom ash via wet and dry carbonation processes

Nam-Il Um, Kwang-suk You, Gi-Chun Han, Im-Chang Lee, Ji-Whan Ahn, Hee-Chan Cho*
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Seoul National University*

1. 서론

국내에서 발생하는 생활폐기물들은 대부분 매립에 의존하였다. 하지만 매립장소가 한정되어 있으며 환경적 문제점을 야기 시킬 수 있기 때문에 새로운 처리 방안이 필요하였다. 때문에 폐기물의 부피를 80%이상 감소시키며 유해물질을 분해시키는 소각 처리 방법이 활발히 진행되었으며, 현재에는 전체 생활폐기물의 약 14.5%가 소각 처리되고 있다. 국내의 소각장은 앞으로 증가 추세에 있어 2010년에는 약 30%의 소각율을 예상하고 있다. 소각 처리 시설로부터 발생하는 소각재는 2004년 기준으로 약 40만톤 발생하였으며 이 중 바닥재가 35만여톤, 비산재가 5만여톤을 차지하였다. 비산재의 경우 중금속의 용출량이 매우 높아 전량 고품화 처리를 거쳐 매립되고 있으며, 바닥재의 경우 일반 폐기물로 지정되고 있다. 바닥재의 대부분이 골재 성분으로 구성되어 있기 때문에 재생 골재로써의 재활용이 가능하지만 많은 양의 금속 성분이 함유되어 있으며, 고 알칼리 성질을 띠 뿐만 아니라 중금속 용출이 일어나기 때문에 바닥재의 안정화 처리가 필요하다. 국외의 경우 바닥재의 안정화 기술에 대한 연구가 활발히 진행될 뿐만 아니라, 도로 보조 기층재, 충전재, 제방 등에서 대체 골재로 이용되고 있다. 특히 네덜란드의 경우는 약 90%의 높은 재활용율을 보이고 있다. 하지만 국내의 경우 재활용율이 약 6.3%로 매우 낮으며 재활용 또한 건축용 벽돌이나 블록 생산품에 이용될 뿐, 대체 골재로써의 재활용은 이루어지지 않는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 생활폐기물 소각 바닥재를 이용하여 CO₂ gas의 인위적인 주입을 통한 안정화 처리 기술에 대해 연구하였으며, 습식 및 건식 탄산화 방법에 따른 바닥재의 물성 변화에 대해 조사하였다.

2. 이론

생활폐기물 소각 바닥재에는 많은 양의 calcium compound와 aluminum compound를 함유하고 있어 탄산화 반응을 통해 calcite와 calcium aluminum compound를 생성하게 된다. 이러한 화합물들은 Cu와 Pb를 흡착시켜 용출량을 제어 하게 된다.

1) Cu와 Pb의 흡착

- 탄산화 된 바닥재에서 주로 Al 산화물로 형성된 비정질 침전물에서 Cu가 발견되었다. (Meima and Comans., 1999)
- Cu는 비정질의 Al(OH)₃와 매우 친화적이다. (Kinniburgh et al., 1976; McBride, 1982)
- Pb의 용해도는 PbCO₃와 PbO의 용해도 보다 더 낮기 때문에 gehlenite(Ca₂Al₂SiO₇)과 같은 Al 화합물에 흡착된다. (Chimenos et al., 2000; Meima and Comans, 1999; Kersten et al., 1997)
- 탄산화 된 바닥재의 CaCO₃ 결정 안에 발견되었으며 탄산화 반응을 통해 빠르게 용출량이 감소되었다. (Chimenos et al., 2003; Freyssinet et al., 2002)

3. 실험

3.1 시 료

광명시 생활폐기물 소각시설로부터 발생된 바닥재를 취하여 자력선별에 의해 철 금속을 선별한 후 남은 바닥재를 0.15-0.07mm의 크기로 입도 분리하여 실험에 사용하였다.

3.2 실험 방법

습식 방법에 의한 소각 바닥재의 탄산화 실험은 20℃의 온도 조건으로 1000mL의 비이커에서 H₂O와 바닥재(생활폐기물 소각 바닥재를 오븐기에 45℃의 온도로 건조(1일))와의 비율을 10(L/S)로 하여 100% 농도인 CO₂를 4.0L/min의 flow rate로 주입 하였으며, 200rpm으로 48hr 동안 교반시키며 시료와 CO₂ gas를 인위적인 반응시킨 다음 microfilter로 고액 분리하였다. 시료로부터 고액 분리된 용출액은 ICP-AES에 의해 중금속의 용출량을 측정하였다.

건식 방법에 의한 소각 바닥재의 탄산화 실험은 20℃의 온도 조건으로 교반기에서 함수율 20%의 바닥재를 이용하여 100% 농도인 CO₂를 4.0L/min의 flow rate로 주입 하였으며, CO₂ gas를 바닥재 입자들의 사이로 통과시켜 인위적인 반응을 하였다. 탄산화된 시료는 KSLT 시험법에 의해 용출 시킨 후 microfilter로 고액 분리 하여 용출액은 ICP-AES에 의해 중금속 용출량을 측정하였다. 전체 공정도를 Fig. 1.에 나타냈다.

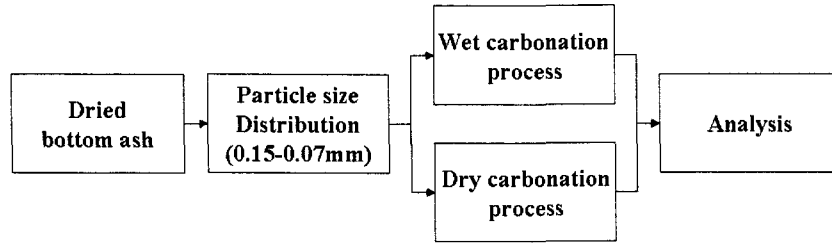


Fig. 1. Flow chart of carbonation process.

4. 결과 및 토론

Table 1.은 바닥재의 화학조성을 나타낸 것이다. 대부분이 자기나 유리, 슬래그로 이루어져 있기 때문에 Ca의 함유량이 매우 높다. 또한 Cu, Pb, Cr 등의 중금속의 함유량이 높다. pH 11.74로 알칼리 성질을 띠었다.

Table 1. Chemical composition and pH in fresh bottom ash

	Ca(%)	Al(%)	Zn(%)	Cu	Pb	Cr	Ni	Cd	As	pH
fresh bottom ash	17.4	4.55	0.6	3511	1849	496	171	22	<1	11.74

바닥재의 용출량을 확인해본 결과 Cu와 Pb는 각각 1.89ppm, 1.54ppm으로 높게 나타났다.(Table 2.) 인위적인 CO₂ gas의 주입을 통해 바닥재를 탄산화 반응 시켰으며 건식과 습식의 두 가지 방법을 이용하여 실시하였다. 그 결과 Cu와 Pb의 용출량이 감소하였으며 Cu의 경우 건식(<0.01ppm)이 습식(0.05ppm)에 비해 더 낮은 용출량을 보였다.(Table 2.) 습식과 건식에서 각각 pH 7.96, pH 9.02로 중화되었다.

Table 2. The leaching concentration of heavy metals and pH in fresh and carbonated bottom ash

	fresh bottom ash	bottom ash after wet carbonation	bottom ash after dry carbonation
Cu (ppm)	1.89	0.05	<0.01
Pb (ppm)	1.54	<0.01	<0.01
pH	11.74	7.96	9.02

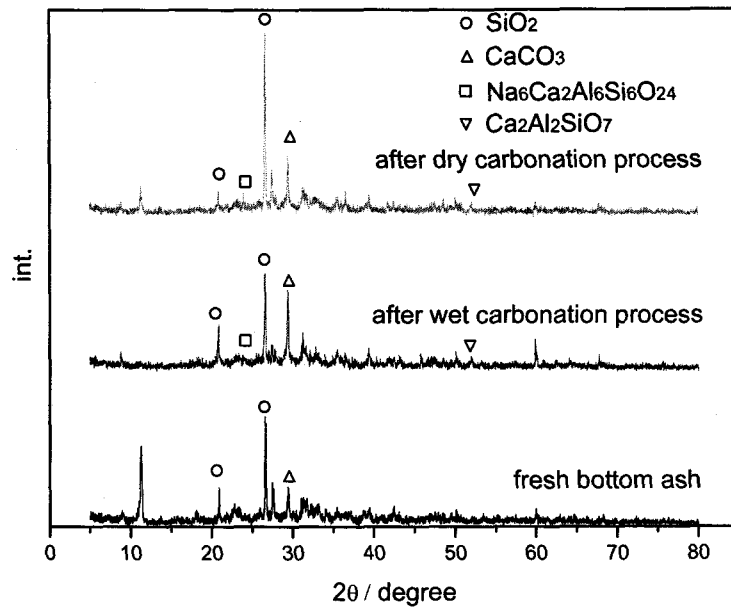


Fig. 2. XRD pattern of fresh and carbonated bottom ash.

Fig. 2.은 탄산화 반응 전·후 바닥재의 XRD 그래프를 나타낸 것이다. 건·습식 탄산화 반응 후에 CaCO_3 의 peak가 높아졌으며 $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ 와 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (calcium aluminate compound)의 peak가 나타났다.

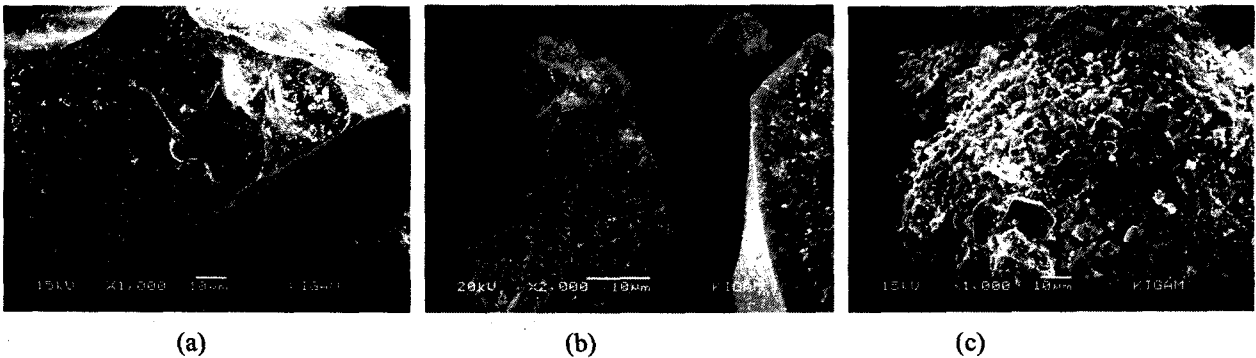


Fig. 3. SEM of bottom ash particles.

(fresh bottom ash(a), wet carbonated bottom ash(b) dry carbonated bottom ash(c))

Fig. 3.는 fresh 바닥재와 건·습식 탄산화 처리된 바닥재 입자 표면의 형상을 나타냈다. fresh 바닥재와 습식 처리된 바닥재 입자 표면은 비교적 깨끗한 형상을 보였지만 건식 처리된 바닥재 입자 표면은 탄산화 반응에 의해 형성된 calcite와 calcium aluminum compound가 둘러싸여 있는 형상(capsulation)을 보였다. 위에 언급한 Cu 용출량이 건식에서 더욱 뚜렷이 감소되는 이유이다.

5. 결 론

인위적인 CO₂ gas 주입을 통해 생활 폐기물 소각바닥재를 탄산화 반응 처리 시켰다. 바닥재는 많은 양의 calcium compound와 aluminum compound를 함유하고 있기 때문에 탄산화 반응을 통해 calcite와 Na₆CaAl₆Si₆O₂₄, Ca₂Al₂SiO₇ (calcium aluminum compound)을 생성 하였으며 알칼리 상태의 바닥재를 중화 시켰다.

탄산화 방법은 습식과 건식 두 가지 방법으로 하였다. 습식 방법에서는 수용액 상태에서 calcite와 calcium aluminum compound가 생성되기 때문에 바닥재와 분리되어 존재하였다. 반면 건식 방법에서는 탄산화 반응에 의해 생성된 compound가 바닥재의 입자 표면을 둘러싸는 형상(capsulation)을 보였다.

Cu와 Pb는 Al 산화물과 calcite에 쉽게 흡착된다. 따라서 탄산화 반응을 통해 생성된 CaCO₃와 calcium aluminate compound는 바닥재에 존재하는 Cu와 Pb를 흡착시켰으며 용출량은 억제되었다. 특히 Cu의 경우, 건식(<0.01ppm)에서의 용출량이 습식(0.05ppm)보다 더 낮게 나타났으며 capsulation의 영향이라 판단 되었다.

참고 문헌

- D. G. Kinniburgh, M. L. Jackson, J. K. Syers, 1976 : Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum, Soil Sci . Soc. Am. J., 40, pp796-799.
- J. A. Meima, R. N. J. Comans, 1999 : The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering, Appl. Geochem, 14, pp159-171.
- J. M. Chimenos, A. I. Fernandez, L. Miralles, M. Segarra, F. Espiell, 2003 : Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size, Waste Management, 23, pp887-895.
- J. M. Chimenos, A. L. Fernandez, R. Nadal, F. Espiell, 2000 : Shortterm natural weathering of MSWI bottom ash, Journal of Hazardous Materials, 79, pp287-299.
- M. B. McBride, 1982 : Cu²⁺-adsorption characteristics of aluminum hydroxide and oxyhydroxides, Clays Clay Min, 30, pp21-28.
- M. Keraten, H. Ch. Moor, C. A. Johnson, 1997 : Speciation of trace metals in leachate from MSWI bottom ash landfill, Applied Geochemistry, 12, pp675-683.
- Ph. Freyssinet, P. Piantone, M. Azaroual, Y. Itard, 2002 : Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering, Waste Management, 22, pp159-172.